

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07122552 A**

(43) Date of publication of application: **12.05.95**

(51) Int. Cl

**H01L 21/316**

**H01L 21/768**

(21) Application number: **05286125**

(71) Applicant: **SONY CORP**

(22) Date of filing: **20.10.93**

(72) Inventor: **GOCHO TETSUO**

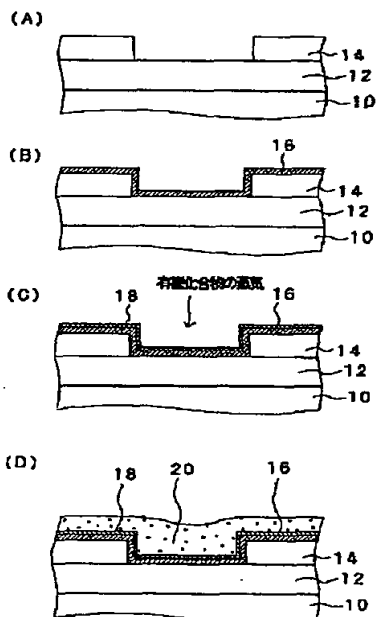
**(54) DEPOSITION OF INSULATION FILM IN SEMICONDUCTOR DEVICE**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a method for depositing an insulation film in which the dependency on the surface characteristics of underlying layer (base material) is lowered along with the dependency on the wiring pattern while solving the problem caused by coating of a liquid surface treating agent, e.g. ethanol.

**CONSTITUTION:** In the inventive method, an interlayer film 16 corresponding to the basic material is exposed to the vapor atmosphere of an organic compound in order to deposit a surface treatment film 18 thereof on the surface of the basic material. Subsequently, an organic silicon based compound is caused to react on an oxidizing agent thus depositing an insulation film 20 on the interlayer film 16 corresponding to the basic material. The inventive method may includes a step for heat treating the basic material prior to exposure to the vapor atmosphere of organic compound.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO





(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 7 - 1 2 2 5 5 2

(43)公開日 平成 7 年 ( 1 9 9 5 ) 5 月 1 2 日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>  
H01L 21/316  
21/768

識別記号 庁内整理番号  
X 7352-4M

F 1

技術表示箇所

H01L 21/90

M

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平 5 - 2 8 6 1 2 5  
(22)出願日 平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 1 0 月 2 0 日

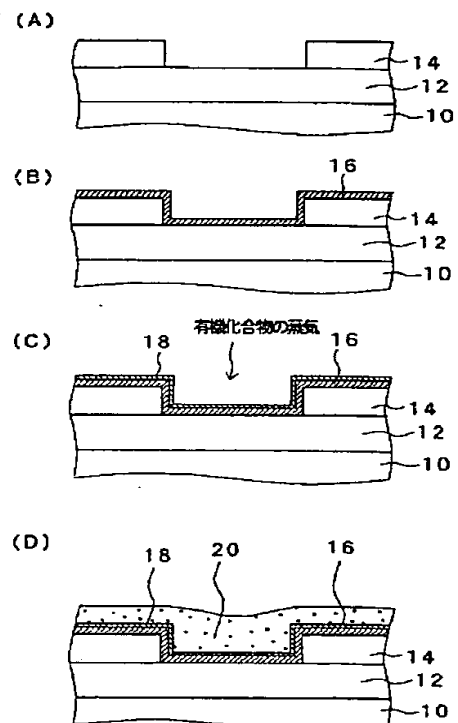
(71)出願人 0 0 0 0 0 2 1 8 5  
ソニー株式会社  
東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号  
(72)発明者 牛脇 哲雄  
東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソ  
ニー株式会社内  
(74)代理人 弁理士 山本 孝久

(54)【発明の名称】 半導体装置における絶縁膜形成方法

(57)【要約】

【目的】 下地 (基体) の表面特性に対する依存性が少なく、しかも配線パターンに対する依存性も少なく、更にはエタノールのような液状の表面処理剤の塗布による問題を解消し得る絶縁膜の形成方法を提供する。

【構成】 半導体装置における絶縁膜形成方法は、基体に相当する層間膜 1 6 を有機化合物の蒸気雰囲気暴露して、有機化合物から成る表面処理膜 1 8 を基体表面に形成した後、有機シリコン系化合物と酸化剤とを反応させて基体に相当する層間膜 1 6 上に絶縁膜 2 0 を形成する。基体を有機化合物の蒸気雰囲気暴露する前に、基体に熱処理を施す工程を含むことができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】基体を有機化合物の蒸気雰囲気暴露して、該有機化合物から成る表面処理膜を基体表面に形成した後、有機シリコン系化合物と酸化剤とを反応させて表面処理膜上に絶縁膜を形成することを特徴とする半導体装置における絶縁膜形成方法。

【請求項 2】基体を有機化合物の蒸気雰囲気暴露する前に、基体に熱処理を施す工程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置における絶縁膜形成方法。

【請求項 3】有機化合物は、アルキル基を少なくとも 1 つ含むことを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の半導体装置における絶縁膜形成方法。

【請求項 4】有機化合物は、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基、ニトロ基又はヒドロキシル基を少なくとも 1 つ含み、あるいは又、これらの塩を含むことを特徴とする請求項 3 に記載の半導体装置における絶縁膜形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置における絶縁膜及びその形成方法に関する。本発明は、例えば、微細化・多層化された配線構造を有する半導体装置の製造

分野に適用することができる。

## 【 0 0 0 2 】

【従来の技術】半導体装置の高集積化に伴い、配線技術は微細化・多層化の方向に進んでいる。しかしながら、半導体装置の高集積化が半導体装置の信頼性を低下させる要因となる場合がある。例えば、通常、半導体基板に形成された不純物拡散領域や下層配線層の上に絶縁膜を形成し、かかる絶縁膜上にアルミニウムあるいはアルミニウム系合金（以下、A1 系合金とも呼ぶ）から成る上層配線層を形成する。配線の微細化・多層化の進展の結果、上層配線層の下地である絶縁膜の段差が大きく且つ急峻になっている。これが、絶縁膜の上に形成される上層配線層の加工精度や信頼性を低下させる原因となっている。A1 系合金の段差被覆性の大幅な改善ができない現在、絶縁膜の平坦性を向上させる必要がある。

【 0 0 0 3 】これまでに、下記の表 1 に示した絶縁膜の各種形成技術及び平坦化技術が報告されている（プレスジャーナル社刊 月刊 Semiconductor World 1989 年 11 月号 第 81 頁参照）。

## 【 0 0 0 4 】

## 【表 1】

3  
絶縁膜の形成技術及び平坦化技術

4

| 方 式           |                  | 原 理                                     | 利 点                     | 問 題 点                   |
|---------------|------------------|---|-------------------------|-------------------------|
| 有機シラン系<br>CVD | プラズマ<br>CVD      | 表面反応が<br>支配的なプロセス                       | 膜質が良くコンフォー<br>マル形状に近い   | 従来法からの改善<br>が少ない        |
|               | 減圧CVD            |   | コンフォーマル形状               | 膜質クラック耐性                |
|               | 常圧CVD            |   | 狭い隙間を埋め込める<br>フロー形状     | 膜 質                     |
| 加工整形          | バイアス<br>スパッタ     | 膜形成と同時に<br>スパッタエッチ<br>を行い角をとる           | シンプル（膜形成と同<br>時に平坦化できる） | 平坦性のパターン<br>依存性<br>ダメージ |
|               | バイアス<br>ECRCVD   |   |                         |                         |
| 塗 布           | 無機SOG            | 液体のため凹部<br>に厚く溜まる                       | 工程が容易<br>処理能力が大きい       | 膜質<br>クラック耐性            |
|               | 有機SOG            |   | 無機SOGより厚く<br>塗布できる      | 酸素プラズマ耐性                |
|               | 有機樹脂             |   | 工程が容易<br>低誘電率           | 加工性<br>膜質               |
| リフロー          | 高温熱処理            | 熱処理により<br>軟化する                          | 工程が容易                   | 高温熱処理が必要                |
| エッチバック        | (スパッタ)<br>エッチバック | (スパッタ) エッ<br>チバックにより角<br>をとる            | 工程が容易                   | 従来法からの<br>改善が少ない        |
|               | マスク材             | マスク材（レジス<br>ト）を塗布し平坦<br>な表面をエッチン<br>グする | 汎 用 性                   | 制 御 性                   |

【0005】従来、この種の絶縁膜の形成技術及び平坦化技術としては、表1に示したように、例えば、有機シラン系ガスを用いて化学気相成長（以下CVDという）を行う方法、絶縁膜形成と同時にスパッタエッチングを行い角をとるバイアススパッタ技術やバイアスECRCVD技術、SOG（Spin On Glass）等を塗布する平坦化技術、絶縁膜を高温熱処理してリフローさせるリフロー法、マスク材を用いたエッチバック法等が知られている。

【0006】しかしながら、これらの従来技術を微細化・多層化された配線構造に適用した場合、配線間隔が広い場合に絶縁膜の平坦化が不足すること、配線間隔が狭い場合に配線と配線の間の絶縁膜に「す（ポイド）」が発生し絶縁膜の信頼性が低下することが指摘されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】このような問題点を解決するための一手段として、常圧下でTEOS（Tetrae

hoxysilane）とオゾン（ $O_3$ ）とを反応させる技術が注目されている。しかしながら、常圧 $O_3$ -TEOS技術は下地表面における反応を利用しているため、下地と絶縁膜との親和性が異なると、生成する絶縁膜の膜質や成長速度が変化することが知られている。即ち、下地の親水性が高い場合、 $O_3$ -TEOS膜の下地依存性が高くなり、モフォロジーの悪い絶縁膜が形成されてしまう。一方、下地の疎水性が高い場合、 $O_3$ -TEOS膜の下地依存性は低くなる。特に、ノンドープ、即ち不純物を含っていない $O_3$ -TEOS膜を熱酸化膜上に形成する場合、下地依存性が大きい。TEOSに限らず、その他の有機シリコン系化合物と $O_3$ から形成される絶縁膜においても同様の問題が生じる。

【0008】このような $O_3$ -TEOS膜の下地依存性を改善するための種々の方法が提案されている。その内の1つに、 $O_3$ -TEOS膜の形成前に、下地の表面にエタノールを塗布し、これによって下地の表面を疎水化する技術が提案されている。この技術は、例えば、Jpn.

40

50

J. Appl. Phy. Vol. 32 (1993) pp. L110 ~ L112に記載されている。この方法は効果があるものの、エタノールの下地への吸着力が弱く、高温ではその効果が低減する。

【0009】また、この方法では、配線間の間隔が狭い場合、下地依存性は抑制され、しかも絶縁膜の埋め込み特性が向上する。しかしながら、配線間隔が広い場合には、処理比表面積が少なくなるために、相対的に絶縁膜単位面積当りのエタノール濃度が高くなるという問題が発生する。これにより、絶縁膜単位面積当りのエタノール濃度に配線パターン依存性が発生し、絶縁膜の膜厚差が大きくなり、その結果、絶縁膜の平坦性が劣化するという問題が生じる。更には、エタノールが下地の段差底部には他の部分よりも厚く溜まるために、エタノール層の厚さが変動するという問題もある。このように、エタノールを下地に塗布する方法は、下地の凹凸状態や配線パターンに対する依存性が高いという問題がある。

【0010】また、エタノールを下地上に塗布したとき、しばしば斑点状の塗布むらが生じ、塗布むらに起因した斑点状の厚さむらが $\text{O}_2$ -TEOS膜に生じるという問題もある。

【0011】従って、本発明の目的は、下地（基体）の表面特性に対する依存性が少なく、しかも配線パターンに対する依存性も少なく、更にはエタノールのような液状の表面処理剤の塗布による問題を解消し得る絶縁膜形成方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するための本発明の半導体装置における絶縁膜形成方法は、基体を有機化合物の蒸気雰囲気中に暴露して、この有機化合物から成る表面処理膜を基体表面に形成した後、有機シリコン系化合物と酸化剤とを反応させて表面処理膜上に絶縁膜を形成することを特徴とする。

【0013】本発明の絶縁膜形成方法においては、基体に含まれる水分を除くために、基体を有機化合物の蒸気雰囲気に暴露する前に、基体に熱処理を施す工程を含むことができる。また、有機化合物は、疎水性を有するために、アルキル基を少なくとも1つ含むことが好ましい。更には、有機化合物は、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基、ニトロ基又はヒドロキシル基を少なくとも1つ含み、あるいは又、これらの塩を含むことが好ましい。

【0014】

【作用】本発明においては、基体を有機化合物の蒸気雰囲気に暴露することによって、基体表面に均一な表面処理膜を形成することができ、絶縁膜の形成時、絶縁膜の下地依存性を無くすることができる。しかも、配線間の間隔に依存せずに、配線と配線の間に出た下地である基体表面に表面処理膜が均一に形成されるし、基体の段差底部にも他の部分と同様に均一に表面処理膜を形成す

ることができる。即ち、下地処理状態は、下地の凹凸状態や配線パターンに対する依存性が無い。更に、塗布法によって表面処理膜を形成するのではないので、斑点状の塗布むらが生じることもない。

【0015】

【実施例】以下、図面を参照して、本発明を実施例に基づき説明する。

【0016】（実施例1）実施例1の絶縁膜形成方法においては、基体を有機化合物の蒸気雰囲気に暴露して、有機化合物から成る表面処理膜を基体表面に形成した後、有機シリコン系化合物と酸化剤とを反応させて表面処理膜上に絶縁膜を形成する。有機化合物として、アルキル基を有するエタノールを用いた。また、基体は $\text{SiO}_2$ から成る。また、有機シリコン系化合物はテトラエトキシシラン（TEOS）から、そして酸化剤はオゾン（ $\text{O}_3$ ）から成り、これらの反応によって形成される絶縁膜は $\text{SiO}_2$ である。以下、図1及び図2を参照して、実施例1の絶縁膜形成方法を説明する。

【0017】【工程-100】先ず、シリコン半導体基板等から成る半導体基板10上に、通常のCVD法にて $\text{SiO}_2$ から成る層間絶縁層12を形成する。次いで、通常のスパッタ法、フォトリソグラフィ技術及びドライエッチング技術によって、例えばAl系合金から成る配線14を層間絶縁層12上に形成する（図1の（A）参照）。その後、次の工程で成膜される絶縁膜20の膜質を向上させるために、 $\text{SiO}_2$ から成る薄い層間膜16を通常のプラズマCVD法で形成する（図1の（B）参照）。層間膜16が基体に相当する。層間膜16の形成条件を、例えば以下のとおりとすることができる。

原料ガス :  $\text{TEOS}/\text{O}_3 = 350/350 \text{ sccm}$   
温度 :  $400^\circ \text{C}$   
RFパワー :  $400 \text{ W}$

【0018】【工程-110】その後、図2に模式的に示すように、基板10をエタノールから成る有機化合物の蒸気雰囲気に暴露する。具体的には、エタノールから成る有機化合物の蒸気が充満したボックス状の表面処理装置30内に基板10を数分間に放置する。この処理によって基体である層間膜16の表面にエタノールから成る表面処理膜18が均一に形成される（図1の（C）参照）。塗布法のようにエタノールが基体である層間膜16の一部分の上に厚く塗布されるといった問題は生じない。尚、エタノールは、間隔の狭い配線間や層間膜16の段差部分においても配向性良く付着するので、均一な疎水性の表面処理膜18が形成される。尚、図2に示すように、表面処理装置30の底部には、液状の有機化合物32が溜められている。この有機化合物は、必要に応じてヒーター（図示せず）によって加熱される。図2中、34は開口部を有する仕切り板である。

【0019】【工程-120】次に、常圧CVD法にて、表面処理膜18上に絶縁膜20を形成する（図1の

(D) 参照)。絶縁膜20の形成のために従来の常圧CVD装置を用いた。SiO<sub>2</sub>から成る絶縁膜20の形成条件を、以下に例示する。

原料ガス : TEOS/O<sub>2</sub> = 1000/2000 sccm

温度 : 390°C

膜厚 : 300 nm

【0020】絶縁膜20の形成前に、予めエタノールから成る表面処理膜18を形成することにより、基体である層間膜16上に絶縁膜20を均一に成膜することができ、絶縁膜20の膜厚むらやモフォロジーの悪化がなく、しかも、「す(ボイド)」の発生の無い平坦な絶縁膜20を形成することができる。

【0021】(実施例2) 実施例2においては、実施例1の【工程-100】と【工程-110】の間に、不活性ガス雰囲気中にて、基体である層間膜16に熱処理を施す工程を加える。絶縁膜形成方法にこのような熱処理工程を含ませることにより、層間膜16に付着した大気中の水分を除去することができ、次の【工程-110】において、基体である層間膜16を有機化合物の蒸気雰囲気中に暴露したとき、一層均一に表面処理膜18を層間膜16上に形成することができる。層間膜16の熱処理は、層間膜16に付着した水分が層間膜16から脱離する程度の温度及び時間であれば十分であり、100乃至300°C×1乃至5分程度、例えば200°C×2分程度とすることができる。

【0022】以上、本発明を実施例に基づき説明したが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではなく、各種の変更が可能である。実施例にて説明した数値や条件は例示であり、適宜変更することができる。蒸気雰囲気への暴露時間は、基体表面に有機化合物から成る表面処理膜が確実に形成される時間であればよく、1乃至10分程度であれば十分である。

【0023】例えば、実施例においては有機シリコン系化合物としてTEOSを用いたが、Siアルコキシド及びその他使用できる有機シリコン化合物として、アルコキシシラン類、アルコキシアセトキシシラン類、鎖状ポリシロキサン類、環状ポリシロキサンの4種類について以下に列举する。

【0024】(アルコキシシラン類)

テトラメトキシシラン: Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>,

テトライソプロポキシシラン: Si(i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>,

テトラターシャリブトキシシラン: Si(t-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>,

【0025】(アルコキシアセトキシシラン類) ジイソプロポキシジアセトキシシラン: Si(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,

【0026】(鎖状ポリシロキサン類) ヘキサメチルジシロキサン: Si<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O

【0027】(環状ポリシロキサン類)

オクタメチルシクロテトラシロキサン: Si<sub>4</sub>C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>,

テトラメチルシクロテトラシロキサン: Si<sub>4</sub>C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>,

【0028】また、実施例においては、絶縁膜20を成膜するためにオゾン酸化剤として用いたが、その他、O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>Oなどの酸素原子を含有する各種の酸化剤を選択することが可能である。

【0029】更に、実施例においては、有機化合物としてエタノールを用いたが、これに限定されるものではない。有機化合物は、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基、ニトロ基又はヒドロキシル基を少なくとも1つ含み、あるいは又、これらの塩を含むものであればよい。かかる有機化合物として、カルボキシル基を有するプロピオン酸(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COOH)、ミリスチン酸(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>COOH)、正吉草酸(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>COOH)等の脂肪酸、カルボキシル基を含有したアンモニウム塩であるプロピオン酸アンモニウム、アミノ基を有するエチルアミン(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)、プロピルアミン(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>)、プロピルアミンの塩化物、スルホン酸ブチル(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>H)、ニトロプロパン(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>)、ニトロヘキサン(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>)等を例示することができる。有機化合物には、半導体装置に対して汚染源となるアルカリ金属、重金属などを含まないものを用いる。

【0030】また、実施例においては、絶縁膜20の膜質を補うために層間膜16を形成したが、層間膜16は省略してもよい。この場合には、層間絶縁層12や配線14が基体に相当する。配線14はアルミニウム系合金に限定されず、公知の配線材料から構成することができる。

【0031】

【発明の効果】本発明の絶縁膜形成方法によれば、絶縁膜を形成する際に、下地依存性を小さくすることができ、良質で安定な平坦化された絶縁膜を成膜することができる。

【0032】しかも、従来の塗布法に依らず、有機化合物の蒸気を用いているので、配線間の間隔に依存すること無く、配線と配線の間に露出した基体(下地)の表面に均一に表面処理膜を形成することができるし、基体の段差底部にも他の部分と同様に均一に表面処理膜を形成することができる。従って、下地処理状態は、下地の凹凸状態や配線パターンに対する依存性が無い。

【0033】更に、塗布によって表面処理膜を形成するのではないので、斑点状の塗布むらが生じることもない。また、本発明の絶縁膜形成方法の実施に要する機器はボックス程度であり、設備投資費用も僅かであり、バッチ処理が可能でありスループットも高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の絶縁膜形成方法を説明するための半導体装置の模式的な一部断面図である。

【図2】本発明の実施に適した表面処理装置の概要を示す図である。

【符号の説明】

10 基板

12 層間絶縁層

14 配線

16 層間膜

18 表面処理膜

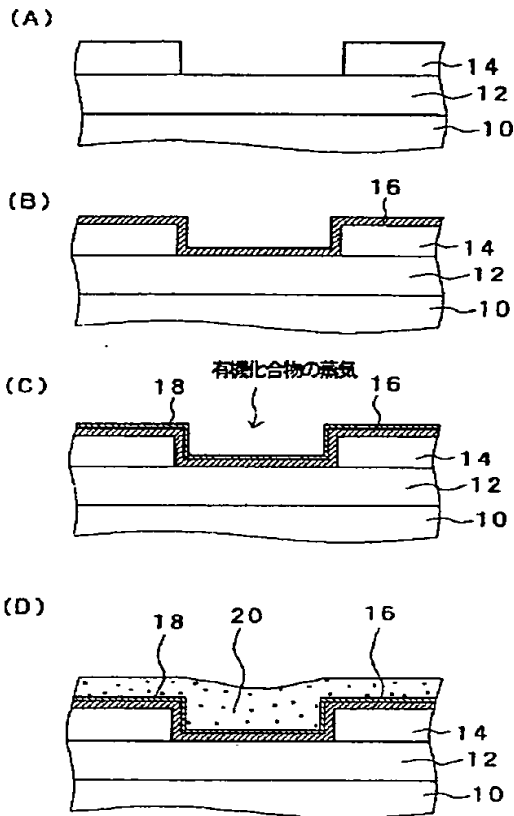
20 絶縁膜

30 表面処理装置

32 有機化合物

34 仕切り板

【図1】



【図2】

